

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014735914 **Image available**

WPI Acc No: 2002-556618/200259

XRAM Acc No: C02-157780

XRXPX Acc No: N02-440548

Zinc oxide film formation method for photovoltaic device, involves dipping counter electrode and substrate into aqueous solution containing polycarboxylic acid of specified concentration

Patent Assignee: CANON KK (CANO); MIYAMOTO Y (MIYA-I); SONODA Y (SONO-I); TOYAMA N (TOYA-I); TSUZUKI H (TSUZ-I)

Inventor: MIYAMOTO Y; SONODA Y; TOYAMA N; TSUZUKI H

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|----------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| US 20020063065 | A1 | 20020530 | US 2001953256 | A | 20010917 | 200259 B |
| JP 2002167695 | A | 20020611 | JP 2001285215 | A | 20010919 | 200259 |
| US 6576112 | B2 | 20030610 | US 2001953256 | A | 20010917 | 200340 |

Priority Applications (No Type Date): JP 2000283065 A 20000919

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|----------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| US 20020063065 | A1 | 19 | | H01L-031/00 | |
| JP 2002167695 | A | 15 | | C25D-009/08 | |
| US 6576112 | B2 | | | C23C-028/00 | |

Abstract (Basic): US 20020063065 A1

NOVELTY - The conductive substrate (103) and a counter electrode (104) are dipped in an aqueous solution (102) containing polycarboxylic acid in which a carboxyl radical is bonded to multiple carbons having sp₂ hybrid orbital or its ester in addition to nitric ion and zinc acid ion. The concentration of the polycarboxylic acid or its ester is set to 0.5-500 μmol/L.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for photovoltaic device manufacturing process.

USE - For forming zinc oxide film used as reflecting film in photovoltaic device e.g. solar cell.

ADVANTAGE - Zinc oxide film with excellent texture and optical confinement effect, is formed on a conductive substrate. Increases short circuit current density, conversion efficiency and reliability of the photovoltaic device. Enhances the yield characteristics, quality and durability of photovoltaic device, thereby contributing for the full scale proliferation of solar electric power generation at a low cost.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a schematic view of the zinc oxide film forming apparatus.

Aqueous solution (102)

Conductive substrate (103)

Counter electrode (104)

PP; 19 DwgNo 1/6

Title Terms: ZINC; OXIDE; FILM; FORMATION; METHOD; PHOTOVOLTAIC; DEVICE; DIP; COUNTER; ELECTRODE; SUBSTRATE; AQUEOUS; SOLUTION; CONTAIN; ACID; SPECIFIED; CONCENTRATE

Derwent Class: L03; M11; U12; X15

International Patent Class (Main): C23C-028/00; C25D-009/08; H01L-031/00

International Patent Class (Additional): C25D-009/00; C25D-011/00;

C25D-011/02; G01J-001/00; H01J-040/00; H01L-021/00; H01L-025/00;

H01L-031/04; H01L-031/18; H02N-006/00

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L04-E05D; M11-B

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-167695

(P2002-167695A)

(43)公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51) Int.Cl.⁷
C 25 D 9/08
H 01 L 31/04

識別記号

F I
C 25 D 9/08
H 01 L 31/04

テ-マコ-ト(参考)
5 F 0 5 1
F

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願2001-285215(P2001-285215)
(22)出願日 平成13年9月19日 (2001.9.19)
(31)優先権主張番号 特願2000-283065(P2000-283065)
(32)優先日 平成12年9月19日 (2000.9.19)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者 園田 雄一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 遠山 上
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(74)代理人 100096828
弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

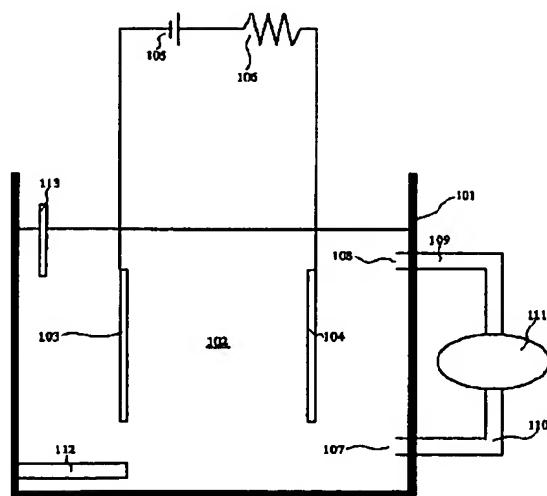
最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化亜鉛膜の形成方法、それを用いた光起電力素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】低コスト化に有利な電解析出法により、光閉じ込め効果のあるテクスチャ-構造の薄膜を短時間で形成でき、堆積膜の異常成長を防止でき、成膜面の均一性及び密着性に優れていて、光起電力素子の積層構造へ適用する事で、光電特性向上できて量産性を高め得る酸化亜鉛薄膜の形成方法を提供する。

【解決手段】導電性基体103と対向電極104とを少なくとも硝酸イオンと亜鉛イオンとを含有する水溶液102に浸漬してこれらの電極間に通電することにより該導電性基体上に酸化亜鉛膜を形成する酸化亜鉛膜の形成方法において、水溶液102として、sp2混成軌道を有する炭素のそれぞれにカルボキシル基が結合した多価カルボン酸又はそのエステルを0.5 μmol/1～500 μmole/1含有する水溶液102を用いる酸化亜鉛膜の形成方法を提供する。



【0008】(2) 球状や樹枝状などの形状をした異常成長が生成しやすく、密着性の低下の原因となる。更にはこの酸化亜鉛膜を光起電力素子の一部として用いた場合には、これらの異常成長が光起電力素子のシャントパスを誘発する原因となる。

【0009】(3) 酸化亜鉛結晶粒の大きさにばらつきが生じやすく、大面積化したときの均一性に問題があった。

【0010】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、低コスト化技術である酸化亜鉛電解析出方法の新技術を確立し、量産性に優れ、高性能かつ低コストな素子、さらには基板密着性にも優れる素子を安定的に提供するものであり、これらの素子を太陽電池モジュールに組み入れることにより、太陽光発電の本格的な普及に寄与することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成すべく、導電性基体上への光閉じ込め効果の高いテクスチャー形状を有する酸化亜鉛膜の作製技術、更には密着性や膜均一性を改善する技術について銳意研究を重ねた結果、以下の構成を有する本発明に至ったものである。

(1) 導電性基体と対向電極とを少なくとも硝酸イオンと亜鉛イオンとを含有する水溶液に浸漬し、該導電性基体と対向電極との間に通電することにより該導電性基体上に酸化亜鉛膜を形成する酸化亜鉛膜の形成方法において、前記水溶液として、 $s p 2$ 混成軌道を有する複数の炭素にカルボキシル基が結合した多価カルボン酸又はそのエステルを $0.5 \mu m o l / 1 \sim 500 \mu m o l / 1$ 含有する水溶液を用いる。これにより、光閉じ込め効果に優れたテクスチャー構造の酸化亜鉛を効率良く堆積できる。なお、本明細書でカルボン酸とは、イオン化したカルボン酸も含有する概念である。

(2) 前記多価カルボン酸又はそのエステルとして、隣接した $s p 2$ 混成軌道を有する炭素のそれぞれにカルボキシル基が結合した多価カルボン酸又はそのエステルを用いる。これにより、より効果的に光閉じ込め効果に優れたテクスチャー構造の酸化亜鉛を効率良く堆積できる。

(3) 前記多価カルボン酸又はそのエステルとして、フタル酸又はそのエステルを用いる。これにより、より効果的に光閉じ込め効果に優れたテクスチャー構造の酸化亜鉛を効率良く堆積できる。

(4) 前記水溶液の亜鉛イオン濃度を $0.05 m o l / 1$ 以上とする。これにより、より効果的に光閉じ込め効果に優れたテクスチャー構造の酸化亜鉛を効率良く堆積できる。

(5) 前記水溶液として、サッカロースまたはデキストリンを含有してなる水溶液を用いる。これにより、異常成長の少ない密着性に優れた酸化亜鉛膜を長時間に渡り

効率良く堆積できる。

(6) 前記導電性基体として、予め酸化亜鉛膜を堆積した導電性基体を使用する。これにより、異常成長の少ない密着性に優れた酸化亜鉛膜を効率良く堆積できる。また、予め堆積しておく酸化亜鉛膜の結晶性(結晶性を高く、もしくは大きくした酸化亜鉛膜の上に電析することで、結晶粒形を大きく、逆は結晶粒形を小さくできる。結晶性に影響する因子は、たとえば成膜温度や成膜速度や膜厚などがある。)を制御することで、より効果的に光閉じ込め効果に優れたテクスチャー構造の酸化亜鉛を効率良く堆積できる。

(7) 酸化亜鉛膜を有する光起電力素子の製造方法において、該酸化亜鉛膜を上記の方法で形成し、その上に半導体層を形成する。これにより、品質が高く(短絡電流、変換効率、密着性に優れた)、電力コストが安い光起電力素子を提供することが出来る。

【0012】このように本発明によれば、太陽電池特性の向上に有効な、光閉じ込め効果が高く、信頼性の高い酸化亜鉛膜の形成を工業的に安く安定して行うことができ、光起電力素子の集電効率および信頼性の向上に寄与するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施形態例を添付図面に基づいて説明する。

【0014】[電解析出による酸化亜鉛膜の形成方法] 図1は、酸化亜鉛膜を形成するため電解析出を行なう製造装置の構成図である。図中、101は耐腐食容器、102は水溶液、103は導電性基体、104は対向電極、105は電源、106は負荷抵抗、107は溶液射出口、108は溶液吸入口、109は吸入溶液パイプ、110は射出溶液パイプ、111は溶液循環ポンプ、112はヒーターである。

【0015】電解析出水溶液102は、少なくとも硝酸イオンと亜鉛イオンとを含有する水溶液であり、この硝酸イオン、亜鉛イオン濃度は好ましくは $0.002 m o l / 1 \sim 3.0 m o l / 1$ 、より好ましくは $0.01 m o l / 1 \sim 1.5 m o l / 1$ 、さらに好ましくは $0.05 m o l / 1 \sim 0.7 m o l / 1$ である。

【0016】本発明による電解析出水溶液102に添加する $s p 2$ 混成軌道を有する複数の炭素にカルボキシル基が結合した多価カルボン酸又はそのエステルとしては、 $-C=C-$ 基を有しそれらの炭素それぞれにカルボキシル基又はエステル基が結合したものや、芳香環(ベンゼン環や複素芳香環など)中の複数の炭素にカルボキシル基が結合したものが挙げられる。より具体的には、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、ナフタル酸あるいはこれらのエステルなどが挙げられる。これらの多価カルボン酸の濃度は、 $0.5 \mu m o l / 1 \sim 500 \mu m o l / 1$ とすることが好ましく、 $50 \mu m o l / 1 \sim 500 \mu m o l / 1$ とすることがより好ましく、 150μ

を延ばす。また、金属層202の元素が半導体層204への拡散あるいはマイグレーションをおこし、光起電力素子がシャントすることを防止する。さらに、適度な抵抗を持つことにより、半導体層のピンホール等の欠陥によるショートを防止する。さらに、金属層と同様にその表面に光閉じ込め効果に有効なテクスチャーを有していることが好ましい。

【0032】(半導体層) 半導体層204の材料としては、アモルファスあるいは微結晶のSi、C、Ge、またはこれらの合金が用いられる。同時に、水素および/またはハロゲン原子が含有される。その好ましい含有量は0.1から40原子%である。さらに酸素、窒素などを含有してもよい。これらの不純物濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下が望ましい。さらにp型半導体とするにはII属元素、n型半導体とするにはV属元素を含有する。

【0033】スタックセルの場合、光入射側に近いpin接合のi型半導体層はバンドギャップが広く、遠いpin接合になるに従いバンドギャップが狭くなるのが好ましい。また、i層の内部ではその膜厚の中央よりもp層寄りにバンドギャップの極小値があるのが好ましい。

【0034】光入射側のドープ層は光吸収の少ない結晶性の半導体か、またはバンドギャップの広い半導体が適している。

【0035】半導体層を形成するには、マイクロ波(MW)プラズマCVD法または高周波(RF)CVD法が適している。

【0036】この半導体堆積技術としては「i層はGraded SiGeでGe組成20~70atm%」(特開平4-119843号公報)などを用いることができる。

【0037】(透明電極層) 透明電極層205はその膜厚を適当に設定することにより反射防止膜の役割を兼ねることが出来る。透明電極層はITO、ZnO、In₂O₃等の材料を、蒸着、CVD、スプレー、スピノン、浸漬などの方法を用いて形成される。これらの化合物に導電率を変化させる物質を含有してもよい。

【0038】(集電電極) 集電電極206は集電効率を向上させるために設けられる。その形成方法として、マスクを用いてスパッタによって集電パターンの金属を形成する方法や、導電性ペーストあるいは半田ペーストを印刷する方法、金属線を導電性ペーストで固着する方法などがある。

【0039】なお、必要に応じて光起電力素子の両面に保護層を形成することがある。同時に鋼板等の補強材を併用してもよい。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0041】(実施例1) 実験には、図1に示される装置を用いた。負側の電極(導電性基体)103として

は、厚さ0.12mmのステンレス430BAに、銅を200nmスパッタしたものを用い裏面をテープで覆い、正側の電極(対向電極)104としては、厚さ1mm、4-Nの亜鉛を使用した。水溶液102は85°C、0.25mol/lの酢酸亜鉛水溶液に60%硝酸(比重1.38)を5.5cc加え、更に100μmol/lのフタル酸水素カリュウム濃度となるようにフタル酸水素カリュウムを添加した。印加電流は、4.0mA/cm²(0.4A/dm²)とし10分間通電した。

【0042】負極側の基体103上に得られた酸化亜鉛の薄膜については、波長800nmにおける全反射率、乱反射率を測定した(日本分光V-570)。次に原子間力顕微鏡(Quesant CO. Qscope Model 250)を用いて、針先の動きの平均角を以って傾斜角θ、表面荒さRa、粒形を測定した(通常は原子間力顕微鏡にそのような測定モードが設定されている)。以上の結果を表1に示す。

【0043】(実施例2) 水溶液を85°C、0.25mol/lの酢酸亜鉛水溶液に60%硝酸(比重1.38)を5.5cc加え、更に100μmol/lのフタル酸アンモニュウム濃度となるようにフタル酸アンモニュウム粉末を添加した以外は実施例1と同様に電解析出を行なった。

【0044】負極側の基体103上に得られた酸化亜鉛の薄膜については、波長800nmにおける全反射率、乱反射率を測定した(日本分光V-570)。次に原子間力顕微鏡(Quesant CO. Qscope Model 250)を用いて、針先の動きの平均角を以って傾斜角θ、表面荒さRa、粒形を測定した。以上の結果を表1に示す。

【0045】(実施例3) 水溶液を85°C、0.25mol/lの酢酸亜鉛水溶液に60%硝酸(比重1.38)を5.5cc加え、更に100μmol/lのフタル酸ジエチル濃度となるようにフタル酸ジエチルを添加した以外は実施例1と同様に電解析出を行なった。

【0046】負極側の基体103上に得られた酸化亜鉛の薄膜については、波長800nmにおける全反射率、乱反射率を測定した(日本分光V-570)。次に原子間力顕微鏡(Quesant CO. Qscope Model 250)を用いて、針先の動きの平均角を以って傾斜角θ、表面荒さRa、粒形を測定した。以上の結果を表1に示す。

【0047】(実施例4) 水溶液を85°C、0.25mol/lの酢酸亜鉛水溶液に60%硝酸(比重1.38)を5.5cc加え、更に100μmol/lのマレイン酸濃度となるようにマレイン酸を添加した以外は実施例1と同様に電解析出を行なった。

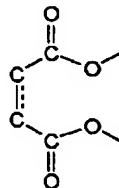
【0048】負極側の基体103上に得られた酸化亜鉛の薄膜については、波長800nmにおける全反射率、乱反射率を測定した(日本分光V-570)。次に原子

の大幅な上昇を押さえつつ、乱反射率、傾斜角 θ が増加する。

【0059】また、特に $50\mu\text{mol}/1$ から $500\mu\text{mol}/1$ 、とりわけ $150\mu\text{mol}/1$ から $500\mu\text{mol}/1$ が好ましいことが、表2から明らかとなっている。かかる変化は前述したように、一分子中にsp2混成軌道を有する複数の炭素にカルボキシル基が結合する構造、特に

【0060】

【化2】



(注: C---C は、sp2炭素間の結合を表す。)の構造に起因すると考えられるので、好ましい範囲はフタル酸水素カリュウムのみならず、他の多価カルボン酸又はそのエステル（特に、上記隣接したsp2混成軌道を有する炭素のそれぞれにカルボキシル基が結合した構造を有する多価カルボン酸又はそのエステル）でも同様と考えられる。

【0061】（実施例6）実験には、図1に示される装置を用いた。負側の電極（導電性基体）103としては、厚さ 0.12 mm のステンレス430BAを用いて、裏面をテープで覆った。正側の電極（対向電極）104としては、厚さ 1 mm の4-Nの亜鉛を使用した。水溶液102は 80°C 、マレイン酸濃度は $100\mu\text{mol}/1$

として、硝酸亜鉛濃度を $0.03\text{ mol}/1$ 、 $0.05\text{ mol}/1$ 、 $0.1\text{ mol}/1$ 、 $0.2\text{ mol}/1$ 、 $0.3\text{ mol}/1$ と順に変化させ電解析出を行なった。この時の印加電流は、 $5.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ ($0.5\text{ A}/\text{dm}^2$) とし5分間通電した。

【0062】負極側の基体103上に得られたそれぞれの酸化亜鉛の薄膜については、波長 800 nm における全反射率、乱反射率を測定した（日本分光V-570）。次に原子間力顕微鏡（Quesant CO. Qscope Model 1250）を用いて、針先の動きの平均角を以て傾斜角 θ 、表面荒さRa、粒形、表面積を測定した。以上の結果を表3に示す。

【0063】（比較例3）水溶液102にマレイン酸を添加しなかった以外は、実施例6と同様にして硝酸亜鉛濃度を $0.03\text{ mol}/1$ 、 $0.05\text{ mol}/1$ 、 $0.1\text{ mol}/1$ 、 $0.2\text{ mol}/1$ 、 $0.3\text{ mol}/1$ と順に変化させて電化析出を行なった。この時の印加電流は、 $5.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ ($0.5\text{ A}/\text{dm}^2$) とし5分間通電した。

【0064】負極側の基体103上に得られたそれぞれの酸化亜鉛の薄膜については、波長 800 nm における全反射率、乱反射率を測定した（日本分光V-570）。次に原子間力顕微鏡（Quesant CO. Qscope Model 1250）を用いて、針先の動きの平均角を以て傾斜角 θ 、表面荒さRa、粒形、表面積を測定した。以上の結果を表3に示す。

【0065】

【表3】

| 硝酸亜鉛濃度 (mol/l) | 実施例6 | | | | | 比較例3 | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0.03 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.03 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.3 |
| 全反射率(%) | 40 | 39 | 40 | 41 | 40 | 40 | 40 | 41 | 40 | 40 |
| 乱反射率(%) | 6 | 24 | 27 | 31 | 33 | 5 | 12 | 17 | 19 | 20 |
| 傾斜角 θ (°) (比較例3のそれ ぞれの硝酸亜鉛 濃度に対する 相対比較) | 1.03 | 1.15 | 1.3 | 1.35 | 1.35 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 表面荒さ Ra (nm) | 7 | 66 | 63 | 70 | 86 | 6 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| 粒形(μm) | 0.12 | 0.47 | 0.63 | 0.59 | 0.62 | 0.11 | 0.42 | 0.46 | 0.51 | 0.58 |

【0066】表3から以下のことが言える。sp2混成軌道を有する炭素のそれぞれにカルボキシル基が結合した多価カルボン酸を含有する水溶液の添加により乱反射率、傾斜角 θ が増加する。特に硝酸亜鉛濃度 $0.05\text{ mol}/1$ 以上で、乱反射率、傾斜角 θ の増加率が高く、格別の効果がある。

【0067】（実施例7）実験には、図1に示される装置を用いた。負側の電極（導電性基体）103としては、厚さ 0.12 mm のステンレス430BAに銀を 400 nm スパッタしたものを用い裏面をテープで覆つ

た。正側の電極（対向電極）104としては、厚さ 1 mm の4-Nの亜鉛を使用した。水溶液は 90°C 、 $0.15\text{ mol}/1$ の硝酸亜鉛水溶液に、 $200\mu\text{mol}/1$ のフタル酸水素カリュウム濃度となるようにフタル酸水素カリュウムを添加した。印加電流は、 $6.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ ($0.6\text{ A}/\text{dm}^2$) とし10分間通電した。

【0068】負極側の基体103上に得られた酸化亜鉛薄膜の波長 800 nm における全反射率、乱反射率（日本分光V-570）を測定した。次に原子間力顕微鏡（Quesant CO. Qscope Model 12

【0078】負極側の基体103上に得られた酸化亜鉛薄膜の波長800nmにおける全反射率、乱反射率(日本分光V-570)を測定した。次に原子間力顕微鏡(Quiesant CO. Qscope Model 250)を用いて、針先の動きの平均角を以って傾斜角θ、表面荒さRa、粒形を測定した。次に目視により異常成長の数を測定した(3cm×3cmの範囲)。更に、SEM観察(日立製作所S-4500)により、異

常成長の数を10mm×10mmの範囲で数を数えた。更にこのサンプルを、温度85°C湿度85%の環境下に1000時間放置し基盤目テープ法(JIS K5400 8.5.2)の剥離試験を行った。以上の結果を表4に示す。

【0079】

【表4】

| | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 |
|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 全反射率(%) | 91 | 91 | 91 | 90 | 91 | 91 |
| 乱反射率(%) | 83 | 83 | 82 | 86 | 90 | 87 |
| 傾斜角(°) (実施例7との 相対比較) | 1 | 0.99 | 1.01 | 1.04 | 1.13 | 1.09 |
| 表面荒さ Ra(nm) | 58 | 58 | 57 | 56 | 78 | 72 |
| 粒形(μm) | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.68 | 0.64 |
| 目視観察 (3cm×3cm) | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SEM観察 (10mm×10mm) | 1080 | 18 | 15 | 1 | 0 | 2 |
| 基盤目テープ法 | 5点 僅かに はがれ あり | 8点 僅かに はがれ あり | 8点 僅かに はがれ あり | 10点 (滴点) 剥がれ なし | 10点 (滴点) 剥がれ なし | 10点 (滴点) 剥がれ なし |

【0080】表4より以下のことが言える。sp2混成軌道を有する炭素のそれぞれにカルボキシル基が結合した多価カルボン酸又はそのエステルの添加と同時に、サッカロース、デキストリンを添加することにより、異常成長を大幅に低減することができ、密着性を向上することができる。

【0081】電解析出される基板の表面をZnOの層とすることにより、酸化亜鉛薄膜の密着性をさらに向上することができる。さらに乱反射率、傾斜角をより向上することができる。すなわち基板表面のZnO層を調整することで、酸化亜鉛薄膜の表面性を制御することができる。

【0082】(実施例13) 実験には、図1に示される装置を用いた。負側の電極(導電性基体)103としては、厚さ0.12mmのステンレス4302Dに、銀を200nmスパッタしたものを用い裏面をテープで覆い、正側の電極(対向電極)104としては、厚さ1mmの4-Nの亜鉛を使用した。水溶液102は85°C、0.25mol/lの硝酸亜鉛に100μmol/lのフタル酸水素カリウム濃度となるようにフタル酸水素カリウムを添加し、更にデキストリン濃度0.1g/lとなるようにデキストリンを添加した以外は実施例13と同様に形成し、光起電力素子とした。

【0083】この後、半導体層としてCVD法により、n型非晶質シリコン(a-Si)を20nm、ノンドープ非晶質シリコン(a-Si)を200nm、p型微結晶シリコン(μc-Si)を14nmの順に堆積した。さらに酸素雰囲気の加熱蒸着でITOを65nm蒸着

し、反射防止効果のある上部電極としての透明導電膜とした。この上に銀によるグリッドを加熱蒸着により堆積して上部取り出し電極とし、光起電力素子とした。

【0084】この光起電力素子を擬似太陽光の下で測定し、短絡電流密度、変換効率を測定した。さらに、この素子を温度85°C湿度85%の環境下に1000時間放置し変換効率の劣化率を測定した(HH試験)。以上の結果を表5に示す。

【0085】(実施例14) 水溶液として、85°C、0.25mol/lの硝酸亜鉛に100μmol/lのフタル酸水素カリウム濃度となるようにフタル酸水素カリウムを添加し、更にデキストリン濃度0.1g/lとなるようにデキストリンを添加した以外は実施例13と同様に形成し、光起電力素子とした。

【0086】この光起電力素子を擬似太陽光の下で測定し、短絡電流密度、変換効率を測定した。さらに、この素子を温度85°C湿度85%の環境下に1000時間放置し変換効率の劣化率を測定した。以上の結果を表5に示す。

【0087】(実施例15) 水溶液として、85°C、0.25mol/lの硝酸亜鉛に100μmol/lのフタル酸水素カリウムとなるようフタル酸水素カリウムを添加し、更にデキストリン濃度0.1g/lとなるようにデキストリンを添加した。負側の電極103として、厚さ0.12mmのステンレス4302Dに、銀を200nmスパッタし、さらにZnOを200nm(基板温度300°C成膜速度2nm/sec)スパッタしたものを用いた以外は実施例13と同様に形成し、光

7は表面をプラスト処理した亜鉛板が用いられており、ロール状の基板403（前記の支持体201／金属層202）を負側の電極とした。正側の対向電極407と負側の基板403との間でそれぞれ4.0mA/cm²（0.4A/dm²）として電解析出をおこなった。基板の搬送速度は1000mm/分であり、膜厚2.5μmの酸化亜鉛薄膜が形成された。

【0102】この上に実施例13と同じ方法で半導体層204、透明電極層205、電極206を作成し、光起電力素子とした。この光起電力素子を擬似太陽光の下で測定し、短絡電流密度、変換効率を測定した。さらに、この素子を温度85°C湿度85%の環境下に1000時間放置し変換効率の劣化率を測定した。

【0103】以上の結果を実施例15のサンプルの結果と比較して、短絡電流、変換効率、信頼性ともに同等レベルであることが確認できた。すなわち、ロール・ツー・ロール方式においても本発明の製造方法を適用でき、充分な特性であることが確認できた。

【0104】（実施例18）図2に示したような光起電力素子の酸化亜鉛層（透明導電層）203を、図4に示すロール・ツー・ロール装置を用いて形成した。

【0105】本実施例では、ロール状のSUS4302Dからなる支持体201に、予め、ロール対応のDCマグネットロンスパッタ装置により銀200nm堆積し、その上に同様のロール対応のDCマグネットロンスパッタ装置により100nmの酸化亜鉛薄膜（基板温度150°C、成膜速度5nm/sec）を堆積して金属層（裏面反射層）202を形成した。この支持体201／金属層202の上に図4に示すロール・ツー・ロール装置を用いて酸化亜鉛層203を形成した。

【0106】支持体ロール403は搬送ローラ404を経て、酸化亜鉛層形成槽405に搬送される。酸化亜鉛形成浴406は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩60g（0.20mol/l）が添加された後、50μmol/lのフタル酸水素カリュウムとなるようフタル酸水素カリュウムが添加され、デキストリン0.3gを含んでおり、浴中を攪拌するために液循環処理がなされている。液温は80°Cの温度で保たれており、pHは4.0～5.0に保持される。対向電極407は表面をプラスト処理した亜鉛板が用いられており、ロール状の基板403（前記の支持体201／金属層202）を負側の電極とした。正側の対向電極407と負側の基板403との間でそれぞれ1.2mA/cm²（1.2A/dm²）として電解析出をおこなった。基板の搬送速度は2000mm/分であり、膜厚1.8μmの酸化亜鉛薄膜が形成された。

【0107】この後、半導体層204としてCVD法により、ボトムセルのn型微結晶シリコン（μc-Si）を10nm、ノンドープ微結晶シリコン（μc-Si）を2000nm、p型微結晶シリコン（μc-Si）を

30nmとして、トップセルのn型非晶質シリコン（a-Si）を10nm、ノンドープ非晶質シリコン（a-Si）を500nm、p型非晶質シリコン（a-Si）を30nmを順に堆積した。さらにスパッタ装置を用いてITOを65nm堆積して、反射防止効果のある上部電極としての透明導電層205とした。この上に銀によるグリッドを加熱蒸着により堆積して上部取り出し電極206とし、光起電力素子とした。

【0108】この光起電力素子を擬似太陽光の下で測定し、短絡電流密度、変換効率を測定した。さらに、この素子を温度85°C湿度85%の環境下に1000時間放置し変換効率の劣化率を測定した。以上の結果を表6に示す。

【0109】（比較例5）酸化亜鉛形成浴406にフタル酸水素カリュウムを添加しなかった以外は実施例18と同様に形成し、光起電力素子とした。

【0110】この光起電力素子を擬似太陽光の下で測定し、短絡電流密度と変換効率を測定した。さらに、この素子を温度85°C湿度85%の環境下に1000時間放置し変換効率の劣化率を測定した。以上の結果を表6に示す。

【0111】

【表6】

| | 実施例18 | 比較例6 |
|-------------------------|-------|------|
| 短絡電流(%) (比較例5との相対比較) | 1.08 | 1 |
| 変換効率(%) (比較例5との相対比較) | 1.03 | 1 |
| HH試験による 変換効率低下率(%) | 1 | 14 |

【0112】表6より以下のことが言える。本発明により製造した酸化亜鉛薄膜を用いることにより、短絡電流、変換効率そして信頼性の優れた光起電力素子を作成できる。

【0113】（実施例19）実験には、図1に示される装置を用いた。負側の電極（導電性基体）103としては、厚さ0.12mmのステンレス4302Dに、銀を800nmスパッタしたものを用い裏面をテープで覆い、正側の電極（対向電極）104としては、厚さ1mmの4-Nの亜鉛を使用した。水溶液102は85°C、0.25mol/lの硝酸亜鉛水溶液とし、更に100μmol/lのフタル酸水素カリュウム濃度となるようフタル酸水素カリュウムを添加した。印加電流は、4.0mA/cm²（0.4A/dm²）とし10分間通電した。

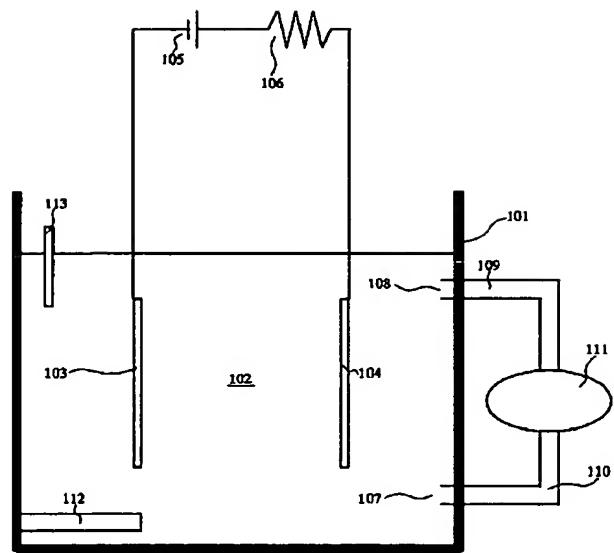
【0114】その上に真空蒸着装置によりn型Si層を20μmの厚さで堆積させた。このときのSi層はX線回折により調べたところ非晶質Siであった。

【0115】このようなSUS基板上のSi層に対し、キャップ層として常圧CVD装置によりNSG膜を2μmの厚さで堆積した後に、ハロゲンランプでキャップ層側から光照射して非晶質のSi層を溶融、再結晶化を行

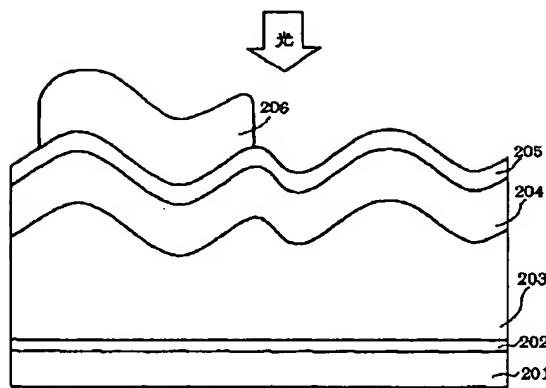
410 水洗浴
411 水洗シャワー

412 乾燥炉
413 赤外線ヒーター

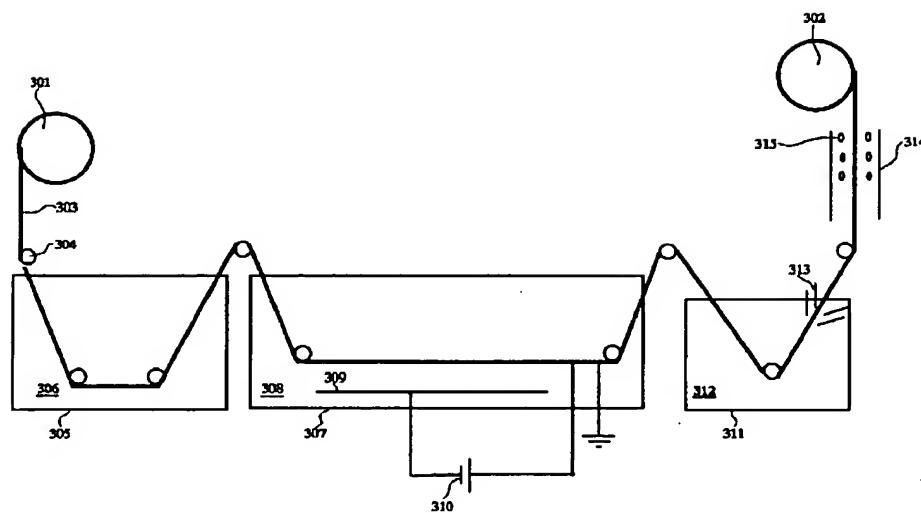
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 宮本 祐介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 都築 英寿
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
Fターム(参考) 5F051 AA04 AA05 BA14 CA14 DA04
FA02 FA14 FA18 FA19 FA23